

湿式攪拌ミル内媒体運動のシミュレーションとカーボンブラックの分散

著者	山本 泰弘
号	9
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	学術(環)博第156号
URL	http://hdl.handle.net/10097/59059

氏 名	やま もと やす ひろ 山 本 泰 弘
学 位 の 種 類	博士 (学術)
学 位 記 番 号	学術 (環) 博第 1 5 6 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 2 4 年 3 月 2 7 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院環境科学研究科 (博士課程) 環境科学専攻
学 位 論 文 題 目	湿式攪拌ミル内媒体運動のシミュレーションとカーボンブラックの分散
指 導 教 員	東北大学教授 齋藤 文良
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 齋藤 文良 東北大学教授 葛西 栄輝 東北大学教授 高橋 弘 東北大学准教授 加納 純也

論 文 内 容 要 旨

粉砕や分散は古代から欠かすことの出来ない技術である。たとえば、岩石を砕いて土器や陶器の原料として用いたり、顔料として使用したりすることができる。固体が粉砕により微細化されて粉体となることで、粒子の表面積が増加し、固体では得られない新しい機能が現れる。その粉砕分散工程で用いられるのが粉砕機や分散機である。粉砕工程は多くのエネルギーを必要とするが粉砕の効率はあまり高いものではない。そのため、目的に応じた粉砕方法、分散機を選択することが重要である。

衝撃、圧縮、剪断、摩擦、ずり応力などによる機械的エネルギーで粉砕する方法には乾式と湿式の二つの方法がある。乾式法により粉砕された粒子は粒子と粒子が結びつき凝集する。その凝集現象は微粒子になるほど顕著で、 $3\ \mu\text{m}$ 以下の粉砕は原理上難しいとされている。一方、湿式法は凝集粒子の解砕に有効な手段であり、近年ますますナノ粒子は数～数十ナノメートルという微粒子が均一に溶媒に分散した状態が求められるようになってきている。

これを達成するには、湿式媒体攪拌ミルを主体とした強力な粉砕・分散機が用いられている。湿式媒体攪拌ミルにはいくつかの種類があるが、その一つがビーズミルである。ビーズミルはミル容器内にビーズを充填し、水、溶剤、モノマーなどの溶媒と顔料などの固体粒子を混合したスラリーを入口からポンプで送液し、出口から回収する連続運転ができるようになっているのが一般的な装置構造である。ミル容器内ではローターが高速回転し、ビーズを強制的に攪拌させて固体粒子を微粒化・均一分散させるようになっている。

しかしながら、ミル内のビーズ挙動はブラックボックスであり、ビーズミル運転の条件決定は経験と勘、アイデアと実験を繰り返すトライアンドエラーを行いながら実験が行われているのが現状である。

ミル内のビーズ挙動の解析は、シミュレーションによって解明されつつあるが、ボールミルなどビー

ズ個数がそれほど多くないミルについてのシミュレーションがほとんどであった。なお、ボールミルなどのビーズ挙動のシミュレーションの手段として離散要素法(DEM, Discrete Element Method)が主に用いられているが、DEM は粒子一つ一つの挙動を追跡する解析方法であるため、粒子個数が多くなると計算時間が非常に長くなる問題があった。

ビーズミルで用いられるビーズはナノ粒子への要求が進むにつれ、ますます微小ビーズを使う機会が多くなってきている。しかしながら、それらビーズミルにおけるビーズ挙動をシミュレーションで解析するには、ビーズミルのビーズ個数が多過ぎるためますます困難になっている。

ナノ粒子粉体の性能を十分に発揮させるためには、まず湿式法により一次粒子まで解砕・分散させる必要がある。その際、工業化を視野に、大型分散装置の最適化操作が必要であり、そのためには、実験のみによる最適化に依存するのではなく、シミュレーション法を効果的に駆使した最適化が望まれる。その上で、ナノ粒子粉体の湿式分散操作と解砕・分散生成物の的確な評価との関連性を明確にすることが大切である。

そのための研究アプローチの一つとして、ビーズミルにおけるビーズ運動を的確に把握できるシミュレーション法を開発することが不可欠である。その上で、攪拌ミル内でのビーズ運動とナノ粒子粉体の分散性との関連性を明確にすることが重要になる。

よって、以下の6章より構成される内容とした。

第1章では、顔料としてのカーボンブラックの製法とその分散の重要性、意義について述べ、その分散には湿式解砕・分散操作が効果的であり、分散機としての湿式攪拌ミルの分類と分散機構を詳述した。その上で、これらの操作と分散性についての過去の研究例を念頭に置き、重要なが未解明である大型攪拌ミル内での媒体運動の把握の重要性と生成物の分散性評価との関連性の把握の重要性を指摘し、本論文の目指す内容を示した。

第2章では、多量のビーズの三次元運動を計算できる粗粒化モデルを提案し、可視化実験から得られるビーズ運動と比較して粗粒化モデルの妥当性について検討した。

ビーズミルは湿式媒体攪拌ミルの一つであり、カーボンブラックなどの顔料の湿式分散に活用されているが、ミル運転の最適化は実験によって最適条件を見いだす、いわゆる“経験的手法”が一般的であった。この経験的手法は、装置内構造、アジテーター形状、ローター回転速度、ビーズ径やその充填率、分散時間などのミル運転条件のみならず、原料の粒子径・粒度分布、固体濃度、ミル投入量などの分散される粉体の条件や特性を変化させた場合のミル運転から生成物を得て、所望する生成物を得るための条件を求めて行く方法であり、多大な労力はもとより、実験時間なども長時間要する。その点からこの経験的手法は、最適操作条件探索法としては必ずしも効果的とはいえない。この最適操作条件の探索を効率良く行う一手法としては、媒体運動をシミュレーションによって求め、

最低限度の実験情報と融合・相関させて、そこから普遍的情報を見いだす、いわゆる“シミュレーションと実験との融合による操作条件の最適化探索法”が効果的である。しかしながら、微小径ビーズを用いるビーズミルでは、ミル内に充填するビーズの個数は膨大になり、その運動をDEM シミュレーションで解明するには膨大な計算時間を要する。

そこで、ビーズミルを対象にした粗粒化モデルを提案し、可視化実験から得られるビーズ運動と比較して粗粒化モデルの妥当性について検討した結果、実際のビーズ運動と粗粒化粒子の挙動を一致させることができる条件が存在することを提示出来た。

第3章では、第2章で述べた粗粒化モデルについてビーズミルサイズをスケールアップした場合においても適用可能か検討を行った。

ビーズミルなどの湿式攪拌ミルは顔料やカーボンブラックなどの微粉体を一次粒子まで解砕・分散させる装置として多用されている。工業的なミルの容量は数十～数百リットルであり、ミル容器には多量のビーズが充填され、スラリー中の顔料微粉体などの解砕・分散が行われる。その場合のミル運転操作の最適化は、すでに第2章で述べたように経験的手法によって決められているが、その効率は必ずしも高いとは言えない。

そこで、第2章で提案した粗粒化モデルを用い、大型のビーズミルを想定してビーズ運動をシミュレーションし、スケールアップによる粗粒化モデルの適用妥当性を検討した。

その結果、ビーズミルをスケールアップさせた場合においても粗粒化モデルによりミル内ビーズ運動が再現できることを明らかにした。

第4章では、第2章、第3章の結果を踏まえ、ビーズミル内ビーズ速度を粗粒化モデルを用いてDEM シミュレーションし、その結果を基にビーズの衝突エネルギーを計算して、その結果と実際に顔料としてカーボンブラックナノ粒子粉末を分散させた場合の分散性との関連性を明確にした。

第2章ではビーズミル内のビーズ運動のDEMシミュレーションを短時間で的確に計算できる粗粒化モデルを提案し、第3章では提案した粗粒化モデルを用いビーズミルをスケールアップさせた際の多量のビーズ運動をDEM シミュレーションできることを確認したが、そのミル容器内のビーズ速度ないしはその衝突エネルギーは、ビーズミルにより分散される微粉末の分散性と関連すると考えられる。

そこで、ビーズミル内におけるビーズ速度をDEM シミュレーションによって求め、その速度データに基づきビーズの衝突エネルギーを求め、それに対する同ミルによる湿式でのカーボンブラック分散性を実験から求め、両者の関係を究明することとした。分散性として本章では、カーボンブラックスラリーの粗大粒子の数に着目し、その数を分散性の指標として提案する。

その結果、ビーズの衝突エネルギーとカーボンブラックの分散速度との間には一定の関係がある

ことが判明し、ビーズミル内のビーズ運動をシミュレーションによって把握することにより試料の分散が把握可能であることを明確にした。

第5章では、ビーズミルのサイズを変化させ、カーボンブラック試料を分散させた場合の媒体運動から得られる衝突エネルギーとカーボンブラックの分散性の関連性を検討した。

カーボンブラックの分散にはビーズミルが効果的であり、第4章ではナノミルでの分散において、その分散性はミル内のビーズの衝突エネルギーによって左右されることが確認できた。ここでの衝突エネルギーは、粗粒化モデルを用いDEMシミュレーションによって求められるビーズの速度から計算で求めたものである。その際、当然のことながら、シミュレーションで求めたビーズ速度は可視化実験のデータと一致しているということは当然である。

しかしながら、一つのミルでの衝突エネルギーと分散性の相関についての結果では信頼性が乏しく、それをより確実にするためにはビーズミルのスケールを変更して“衝突エネルギーと分散性との相関”を確認する必要がある。ただし、この点についての情報は、ミル内でのビーズ速度の把握が困難であるため極めて少ないのが現状である。

そこで、カーボンブラックのビーズミルによる分散において、ミルスケールを変化させた場合のビーズ速度について粗粒化モデルを用いてDEMシミュレーションし、そのデータに基づきビーズの衝突エネルギーを求め、ミルスケールを変更した際の分散性との相関を検討した。

その結果、ミルスケールを変化させた場合においても、カーボンブラックの分散速度とビーズの衝突エネルギーの間に相関が確認できた。また、その衝突エネルギーを接線成分と法線成分に分割した場合、法線成分の衝突エネルギー成分がカーボンブラックの分散速度と高い相関性が示されることを見いだした。

第6章は結論であり、各章の研究成果をまとめて示した。

以上のように本論文では、粉体现象の追求法として最近注目を浴びているコンピューターシミュレーション法の一つであるDEMシミュレーションの課題を論じ、ビーズミルにおけるビーズ運動のシミュレーションを可能とする粗粒化モデルを提案した。粗粒化モデルを用いることによりビーズミル内ビーズ挙動を三次元で再現することができた。また、それらビーズ運動から得られる衝突エネルギーとカーボンブラックの分散速度の関係について相関を得ることができ、ミルスケールを変化させた際にも衝突エネルギーと分散速度との間に相関が確認できた。よって、本研究の手法はカーボンブラックの分散速度の予測のみならず、ミルのスケールアップの指標となり得る。

論文審査結果の要旨

顔料などのナノ粒子は、熱分解法などのビルドアップ法で製造されるが、通常、凝集状態にあり、これを一次粒子まで解砕・分散させることが、その顔料物質・粉体としての機能向上には不可欠である。この解砕・分散には、湿式攪拌ミルが用いられるが、工業化には大型のミルが必要であり、その最適化運転・操作が必要である。これらミルの最適化操作の探索は、多くの操作条件を変化させ実験主体で決定する経験的方法に依存しているのが現状である。これでは、特定の原料に適用できた最適操作条件は、原料ロットの変化やミル構造の変更などには対応できず、より効果的な最適条件決定法が強く求められている。そのための方策として、湿式攪拌ミル内での媒体(ビーズ)運動を把握できるシミュレーション法を開発することが望まれる。

本研究では、離散要素法(DEM)に基づくシミュレーション法を駆使し、湿式攪拌ミル(分散装置)の設計と操作の効率的な最適化法を構築することを目指し、ミル内における多数の媒体(ビーズ)運動を的確に把握できるDEMシミュレーション法を採用するに当たり粗粒化モデルを提案し、その妥当性を検討した。次いで、粗粒化モデルによる大型ミルにおけるビーズ運動のシミュレートし、実測値との一致はもちろん計算負荷低減が達成できることを明確にした。その条件の下で、ミル内ビーズ運動とカーボンブラックナノ粒子粉体の分散性との関連性についてまとめたものであり、全編6章より構成される。

第1章は、緒論であり本研究の背景、特徴を述べ、関連する過去の研究例を示した上で、本研究の目的と研究の概要を述べている。

第2章は、多量の微小ビーズの3次元運動のシミュレートを可能にする粗粒化モデルを提案し、可視化実験から得られるビーズ運動と比較して粗粒化モデルの妥当性について検討した。適切に摩擦係数を選択することにより、実際のビーズ運動と粗粒化粒子(ビーズの集合体)の運動が一致することを明確にした。

第3章は、第2章で述べた粗粒化モデルを用い、湿式攪拌ミルをスケールアップした場合の粗粒化ビーズ運動をシミュレートし、その結果が可視化実験結果とよく一致することを確認し、大型の攪拌ミルにおいても粗粒化モデルによるDEMシミュレーション法によりビーズ運動が良好に再現できることを明らかにした。

第4章は、第2章、第3章の結果を踏まえ、湿式攪拌ミル内の粗粒化ビーズ運動をシミュレートし、粗粒化ビーズの衝突エネルギーを求め、カーボンブラックナノ粒子粉体の分散速度との関連性を明確にした。

第5章は、湿式攪拌ミルのスケールをさらに大型化し、カーボンブラックナノ粒子粉体を分散させた場合において、粗粒化ビーズ運動から得られる衝突エネルギーとカーボンブラックの分散速度の間には、ミルサイズによらず一定の相関関係が成立することを確認し、粗粒化モデルによるDEMシミュレーション法からのビーズ運動を求めることによりカーボンブラックの分散速度が的確に評価できることを確認している。

第6章は結論であり、各章で得られた結論をまとめている。

以上、本論文は、膨大な数の湿式攪拌ミル内ビーズの運動をDEMシミュレーション法により計算するうえで、計算負荷低減するための粗粒化モデルを提案し、その有効性を種々のスケールの湿式攪拌ミルを用いて検証しつつ、同ミルを用いて顔料としてのカーボンブラックナノ粒子粉体の分散を行い、分散速度と粗粒化ビーズの運動情報との関連性を明確にした内容であり、環境科学、素材工学の分野に寄与する多くの知見を提示している。

よって、本論文は博士(学術)の学位論文として合格と認める。